

Válasz Dr. Hernádi Klára bírálói véleményére

Köszönöm Bírálómnak, Dr. Hernádi Klárának a disszertációm gondos elolvasását és részletes bírálatát. Elöljáróban el kell mondanom, hogy nem lévén vegyész, a disszertációmban leírt összetett vizsgálatok során a kémiai vonatkozású részletekben az ezekhez jobban értő vegyész kollégáim tudására támaszkodtam és a munka kémiai részét a disszertációban igyekeztem elkülöníteni a saját munkámtól. Így ezeket a vonatkozásokat csak tömören, a részleteket mellőzve tárgyaltam, utalva a publikációkban található részletesebb ismertetésre. Bírálóm bírálatában most nagyrészt ilyen, kémiai jellegű kérdéseket vet fel, olyanokat, amelyeknek a tárgyalását a disszertációból a fenti okból kihagytam. Azt gondolom, hogy az enyémhez hasonló, anyagtudományi jellegű és a hasonló határterületi kutatásokban nagyon fontos, hogy a kutatóknak minél alaposabb rálátásuk legyen a társtudományterületekre is, de általános az a gyakorlat, hogy a különböző szakterületek kutatóinak együttműködése révén lehet hatékony az ilyen jellegű kutatás. Ezzel együtt természetesen nem vitatom, hogy az ismertetett eredmények megalapozottságának megítéléséhez ezeknek a részleteknek a tisztázása is szükséges. A fentebbi gondolatok nem szolgálhatnak mentségül, legfeljebb magyarázatként azokkal a kémiai fogalmakat érintő pontatlanságokkal kapcsolatban, amelyekből a Bíráló a disszertációmban többet is talált. Az ezekkel kapcsolatos kritikai észrevételeket elfogadom és igyekszem tanulni belőlük.

A Bíráló a 4. fejezettel kapcsolatban írja, de mivel általános jellegű, itt reagálok arra a megjegyzésére, hogy célszerű lett volna a tézispontok alapjául szolgáló közleményeket a disszertációhoz mellékelni. Az MTA doktora cím elnyerésére benyújtott pályázatom beadásakor az MTA Doktori Szabályzata és a Fizikai Tudományok Osztálya doktori eljárásra vonatkozó ügyrendje alapján számos különböző dokumentumot és mellékletet be kellett adnom, a szóban forgó közlemények beadása semmilyen formában nem volt követelmény. Ezt utólag furcsállom, de a beadáskor úgy gondoltam, hogy nem az én tisztem eldönteni, hogy mi fontos és mi nem, tartottam magam a megfelelő előírásokhoz. Most utólag feltöltöttem a tizenöt közleményt a disszertációban és a tézisfüzetben szereplő számozás szerint elnevezve a <http://www.energia.mta.hu/~horvatze/> honlapra

Köszönöm Bírálómnak a mű formai, nyelvi, helyesírási színvonalára tett általános pozitív, illetve bizonyos konkrétumokat illető kritikai észrevételeit, ezeket elfogadom, hasznos tanulságokat jelentenek számomra. Az *Irodalmi áttekintés* fejezettel kapcsolatos néhány kritikára válaszul azt tudom felhozni, hogy mind a pórusos szilícium, mind a mezopórusos szilikátok, illetve zeolitok területe igen nagy, kénytelen voltam erősen

szelektálni. Nyilván sok fontos dolog kimaradt vagy esetleg homályos maradt, a célom az volt, hogy a legalapvetőbb fogalmak ismertetésén felül azokat a gondolatokat felvessem, amelyek a saját vizsgálataim motivációiul szolgáltak. Emiatt főleg a témakörök alapjaival foglalkozó korai publikációkat hivatkoztam, a frissebb, inkább bizonyos alkalmazásokkal foglalkozók közül kevesebbet. Az 1. ábra aláírásának második fele sajnálatosan lemaradt, helyesen így szól: „**1. ábra** Néhány nagypórusú zeolit szerkezeti sémája: a. AlPO_4 , b. $\text{AlPO}_4\text{-}8$, c. VPI-5, d. kloverit, e. JDF-20, f. UDT-1 (Solymár 2005)” Az 1. ábra szerepeltetésének célja az volt, hogy bemutassak néhány olyan kristályszerkezetet, amelyekben hasonló méretű pórusok találhatók, mint az általam vizsgált amorf mezopórusos szilikát szerkezetben. Annyiban talán nem volt szerencsés a választásom, hogy ezek az ALPO-szerkezetek valóban nem a zeolitok legtipikusabb képviselői, de ezen szerkezetek pórusmérete áll közel a mezopórusos szilikátokéhoz.

A 17. oldalon, talán félreérthetően fogalmaztam, nem állt szándékomban állítani, hogy a CNT rétegek közti távolság 0,34 nm, illetve, hogy ez megegyezik a tömbi grafit rétegei közti távolsággal. Az említett állítás S. Iijima 1991-es alapvető Nature cikkéből származó nem szó szerinti idézet, melyet itt, a szén nanocsövekről szóló fejezet bevezető, történeti részében azért szerepeltettem, mert fontos mérföldkő volt a szén nanocsövek kutatásában annak ellenére, hogy később pontosításra került. A disszertációban egyébként a továbbiakban nem szerepel ez az állítás, a következő, a szén nanocsövek szerkezetével foglalkozó 2.3.2 fejezetben hangsúlyoztam, hogy az MWCNT rétegek közti távolság valamivel nagyobb, mint a grafit rétegeinek távolsága.

A szigorú értelemben vett CCVD módszerekkel történő szén nanocső szintézis-eljárások esetén természetesen a szénforrás mindig valamilyen légnemű vagy folyékony halmazállapotú szénvegyület, lévén, hogy a módszercsalád elnevezése is erre utal. A szénnanocső-szintézis eljárások köre azonban igen széles. Az elektromos ívkisüléses, illetve a lézeres elpárologtatásos eljárásoknál többnyire szilárd elemi szén, konkrétan grafit vagy amorf szén a szénforrás. Ezek közt sok olyan is van, amelyeknél katalizátorok is szerepet kapnak vagy kaphatnak, ezeket mégsem soroljuk a CCVD eljárások közé. További egzotikusabb, esetleg kombinált eljárások esetén viszont nem zárnám ki, hogy tágabb értelemben, valamilyen szempontból esetleg ezen eljárások közül egyiket-másikat is a CCVD módszerek körébe lehet sorolni, annak ellenére, hogy a szénforrás szilárd anyag, pl. katalizátorszemcsékkel kevert amorf szén, vagy széntartalmú plazma. Nem szándékoztam a szintézis-eljárások kategorizálásába mélyebben belemenni, illetve nem is állíthatom, hogy

teljes mélységében ismerem az összes CNT-szintézis eljárást, ezért nem fogalmaztam teljes határozottsággal a CCVD eljárások szénforrásával kapcsolatban.

Köszönöm a Bíráló megjegyzéseit a hordozó+katalizátor eltávolítását illetően a CVD szintézist követően, egyetértek velük. Hasonlóan, elfogadom a szuperkondenzátor elnevezéssel kapcsolatos pontosítást is.

A *Transzmissziós elektronmikroszkópia és más mikroszkópos módszerek a nanoszerkezetek vizsgálatában* című fejezetbe bizonyos technikák leírása a teljesség kedvéért került be, másoknak, mint pl. az STEM és az EELS, bár a disszertációmban nem tértem ki az ezekkel végzett vizsgálatokra, volt szerepük az eredmények elérésében, erre később mondok példát. A SAED, teljes magyar nevén határolt területű elektrondiffrakció, alkalmazására példa a 18D. ábrába beillesztett elektrondiffrakciós kép. A mikroszkópos módszerek reprezentativitásának kérdésével kapcsolatban el kell mondanom, hogy egy ideig fontolgattam, írjak-e róla. Végül azért nem tettem, mert ha erről írok, akkor sok más, a disszertáció arányait nagyon eltorzító téma is oda kívánczolt volna. Következtetéseket levonni nem reprezentatív felvételek alapján, ez csak egyike annak a sokféle hibának, amelyet valamelyik mikroszkópos módszer képzetlen vagy rutintalan alkalmazója elkövethet. Számos ilyen dologról lehetett volna írni, így a TEM kapcsán például a mintapreparáció különböző módszerei, illetve az elektronsugár által okozott módosulásokról, a rossz beállítások fajtáiról és hatásukról, a képfeldolgozás során elkövethető információvesztésről vagy akár hamis információ képződéséről. Bármilyen vizsgálati módszerrel el lehet követni ilyen jellegű hibákat, ezekre egy felkészült és etikus kutatónak gondolnia kell.

A *Gömb alakú, átmeneti fémeket tartalmazó mezopórusos MCM-41 részecskék TEM vizsgálata* című 4.2. alfejezettel kapcsolatos bírálói megjegyzésekre válaszul először is köszönöm a figyelmeztetést a pongyolaságra: a szintézis során konkrétan etanolt alkalmaztak. A szubsztitúció leírásából a disszertációmban valóban kihagytam bizonyos technikai részleteket, például a szintéziselegyekbe adagolt anyagok pontos mennyiségének, az egyes lépések időtartamának és az elegyek színváltozásának leírását. Ismét hangsúlyoznám, hogy tudatosan csak annyira részleteztem az ilyen jellegű leírásokat, amennyire a folyamatok megértéséhez ezt szükségesnek gondoltam, de a hangsúlyt igyekeztem a saját munkám ismertetésére helyezni. A Bíráló kérésére a szubsztitúció részletesebb leírását a következőkben a kémiai preparációt végző dr. Szegedi Ágnes szerzőtársam PhD

disszertációja¹ alapján ismertetem, ez egyébként lényegét tekintve megegyezik az ide vonatkozó cikkünkben² (a disszertációban: [T5]) szereplő leírással.

A szintézishez használt anyagok:

Tetraetil-ortoszilikát (Aldrich, 98%) (TEOS)

Hexadecil-trimetil-ammónium-bromid (Aldrich) (C_{16} TMABr)

Etanol absz. (Reanal)

Ammónia oldat 25% (Reanal)

Nátrium-aluminát ($NaAlO_2$, $Na/Al=0,81$; Wako Pure Chem Ind., Japán)

Vas-nitrát alt. ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Fluka)

Réz-szulfát alt. ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, Merck)

Kobalt-nitrát alt. ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck)

Si-és Al-MCM-41 minták előállítása: A Grün és Unger³ által kidolgozott eljárás szerint, az 1 TEOS: 0,3 C_{16} TMABr: 11 NH_3 : 144 H_2O : 58 EtOH összetételnek megfelelően, 2,5g C_{16} TMABr-ot enyhe melegítéssel 46,3g desztillált vízben feloldottunk és 60 g abszolút etanollal elegyítettünk. Ezt követően 16,9 g 25 m/m%-os ammónia oldatot adtunk a keverékhez, amit további 15 percig kevertettünk. Végül lassan 4,7 g TEOS-t csepegtettünk a víztiszta, pH~13 értékű oldathoz, amelyből a szilikátforrás hozzáadása után 1-2 perccel megindult a fehér színű MCM-41 csapadék kiválása. További két óra lassú kevertetés után a keveréket 1 éjszakára állni hagytuk, majd többszöri mosással és centrifugálással semlegesre mostuk, 60°C-on szárítottuk. Az Si/Al=20 arányú alumínium tartalmú minta előállításához a fenti összetételű oldathoz a TEOS hozzáadása előtt 0,1 g nátrium-aluminátot kevertünk.

Négy, különböző mennyiségű vasat tartalmazó (Si/Fe= 10,20,50,100) Fe-MCM-41 minta előállításához a Grün és Unger-féle eljárás módosításával 1 TEOS: x $Fe(NO_3)_3$: 0,3 C_{16} TMABr: 11 NH_3 : 255 H_2O : 58 EtOH összetételű szintéziselegyből indultunk ki, ahol x= 0,1; 0,05; 0,02; 0,01. A szintézis során arra törekedtünk, hogy az erősen alkálikus oldatban elkerüljük a vas-hidroxid kicsapódását, ezért megfordítottuk az alkotók összekeverési sorrendjét. Az eljárás során 2,5 g C_{16} TMABr-ot enyhe melegítéssel feloldottunk 46,3 g vízben, majd 60 g abszolút etanolt öntöttünk hozzá. Ezt követően cseppenként 4,7 g TEOS-t adagoltunk hozzá, majd a víztiszta oldatot további 30 percig kevertettük. Ezután 0,92/ 0,46/ 0,18/ 0,09 g vas-nitrátot adagoltunk a keverékhez, amely áttetsző, citromsárga színű oldattá

¹ Szegedi Ágnes: Átmenetifémeket tartalmazó mezopórusos szilikátok fizikai-kémiai és katalitikus tulajdonságai, Doktori értekezés, Szegedi Tudományegyetem (2004)

² Szegedi Á., Kónya Z, Méhn D, Solymár E, Pál-Borbély G, Horváth ZE, Biró LP and Kiricsi I: Spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals: synthesis and characterization, Applied Catalysis A **272**. 257-266 (2004)

³ Grün M, Lauer I, Unger KK: Adv. Mater. **9**. 254-257 (1997)

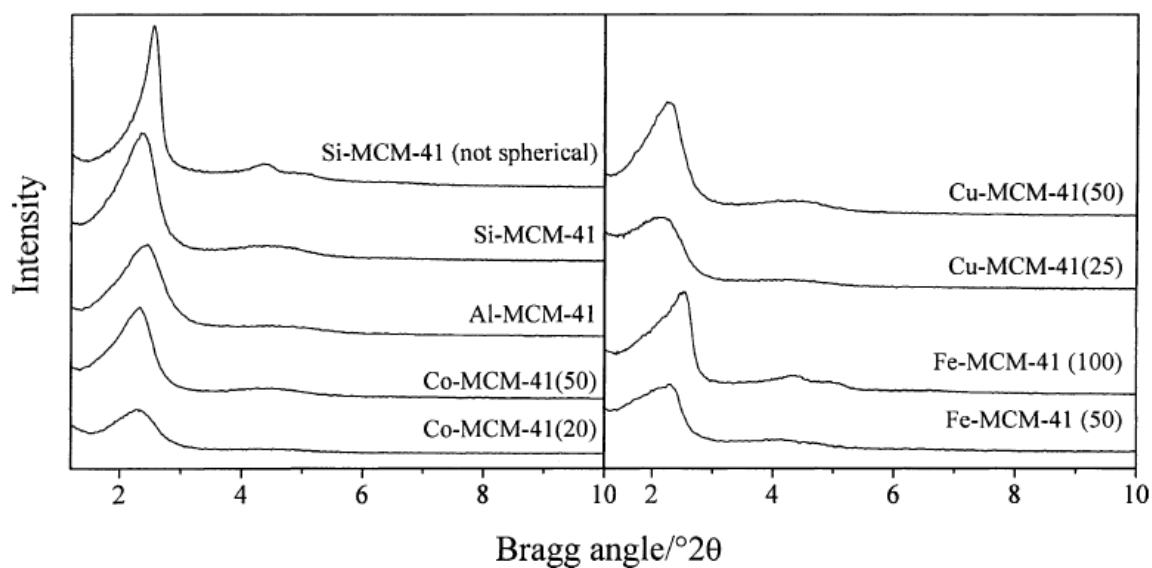
változott (pH~3). Végül a kristályosodás lassítása érdekében, az oldathoz hígított ammónia oldatot (16,9 g 25%-os ammónia oldat és 30 g desztillált víz keveréke) öntöttük, amittől azonnal megindult a halvány drapp színű csapadék kiválása. A szuszpenzió pH-ja ~11-11,5 értékű volt. További két óra lassú kevertetést követően a mintát egy éjszakán át állni hagytuk, majd a keletkezett Fe-MCM-41-et semlegesre mostuk és 60°C-on szárítottuk.

A réz tartalmú MCM-41 minták előállításakor úgy jártunk el, mint a Si-MCM-41 minták készítésénél, azzal a különbséggel, hogy a templátot, a vizet és az etanolt tartalmazó oldathoz 0,11/ 0,25 g réz-szulfátot adagoltunk (Si/Cu=50, 25), majd az így kapott világoskék oldathoz öntöttük az ammóniát, amittől az oldat sötétkék színűre változott. A TEOS hozzáadása után világoskék csapadék vált ki. A szuszpenziót 2 óra lassú kevertetés után egy éjszakán át állni hagytuk, majd semlegesre mostunk és szárítottunk.

A kobaltot tartalmazó minták ugyanúgy készültek, mint a Cu-MCM-41-ek. A 0,132/ 0,33 g (Si/Co=50, 20) kobalt-nitrát hozzáadása után az oldat világos rózsaszínűvé változott, majd az ammónia hozzáadása után piszkos sárga árnyalatúvá vált, ami jól mutatja a kobaltammin komplex kialakulását. A keletkezett termék zöldes-szürke színű volt.

A gömb morfológiát eredményező eltérés a klasszikus MCM-41 szintézistől valamilyen alkohol, esetünkben etanol jelenléte a szintéziseleegyben, ekkor az egyébként szabálytalan, de nagyjából gömbölyded formájú, egy szemcsén belül párhuzamos csatornákat tartalmazó szemcsék helyett monodiszperz gömbök keletkeznek, nagyjából sugárirányú csatornákkal. A gömbök mérete szabályozható az elegykonzentráció változtatásával és a reakcióhőmérséklettel, a pórusszerkezet viszont csak kismértékben módosul. XRD mérések készültek, ezek eredménye [T5]-ben megtalálható, illetve ide másolom a megfelelő ábrát (1. ábra.).

Az XRD mérések alapján a gömböket tartalmazó minta fő diffrakciós csúcsa némileg kiszélesedik és egy kicsit elmozdul kisebb szögek irányába, az ennek alapján meghatározható d_{100} rácsállandó érték 3,29 nm-ről 3,71-re változik. Mivel a pórusok átmérőjét elsődlegesen a templátként használt C₁₆TMABr molekulák mérete határozta meg, a rácsállandó módosulását feltehetően a falvastagság változása okozza. A vonalak kiszélesedése magyarázható a krisztallitméret csökkenésével: a klasszikus MCM-41 szemcse egy krisztallitot alkot, mivel a pórusok ekkor párhuzamosak az egész szemcsében, ezzel szemben a gömb alakú szemcsék több krisztallitból állnak, különböző pórusirányokkal. Így ugyanolyan átlagos szemcseméret esetén is a klasszikus MCM-41 minta megfelelő diffrakciós csúcsa keskenyebb lesz.



1. Ábra Különböző átmeneti fémeket tartalmazó MCM-41 minták XRD spektrumai (másolat [T5]-ből)

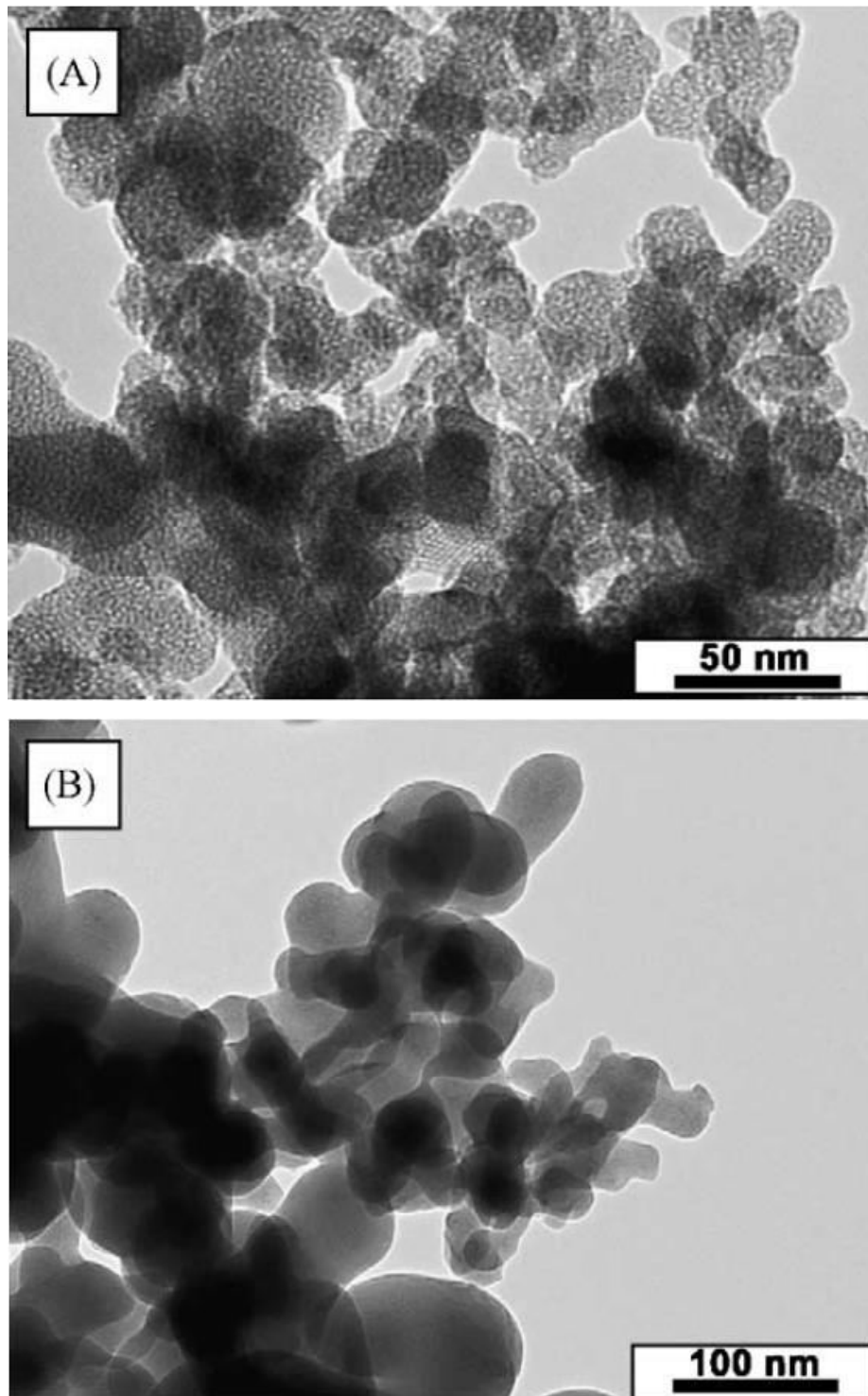
A beépülő fém mennyiségének meghatározása atomabszorpciós spektrofotometriai módszerrel történt. Ennek eredményeit [T5] alapján az 1. Táblázatban mutatom be.

1. Táblázat Különböző átmeneti fémeket tartalmazó MCM-41 minták atomabszorpciós spektrofotometriai módszerrel meghatározott fémtartalma, illetve a szilícium/átmenetifém arány.

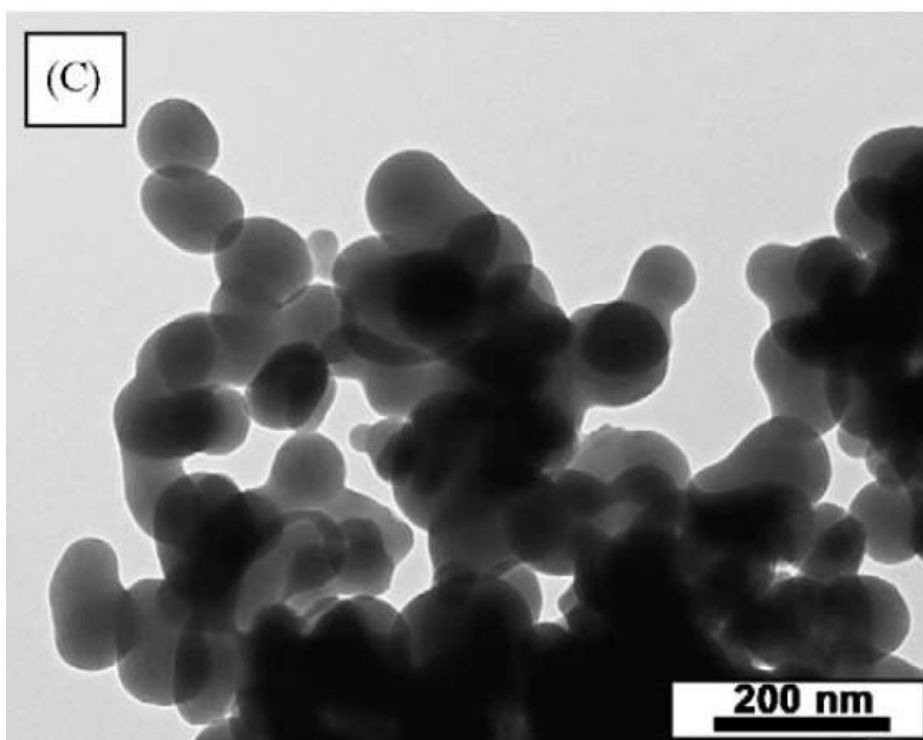
Sample	Metal content (mmol/g ^a)	Si/Me
Al-MCM-41 (20)	0.787	20.2
Cu-MCM-41 (50)	0.357	45.2
Cu-MCM-41 (25)	0.620	25.4
Co-MCM-41 (50)	0.307	53.0
Co-MCM-41 (20)	0.822	18.9
Fe-MCM-41 (100)	0.175	93.7
Fe-MCM-41 (50)	0.360	44.9
Fe-MCM-41 (20)	0.860	18.0
Fe-MCM-41 (10)	1.410	10.0

A 2. tézispont második felét alátámasztó, [T5]-ben a 4. ábrán szereplő néhány TEM kép valóban kimaradt a disszertációból. Ezeket a következő két oldalon mutatom be. Látható, hogy míg a legalacsonyabb vastartalmú (Si/Fe arány: 100) mintában nagyrészt közelítőleg gömb alakú szemcsék vannak, a 20-as és 10-es Si/Fe arányú mintákban a szemcsék alakja kevésbé szabályos. Emellett a legmagasabb vaskoncentrációjú (Si/Fe arány: 10, 2.A ábra) minta esetén egy, az átmeneti fémeket nem tartalmazó MCM-41 szemcsékétől eltérő, rendezetlen, nagyobb átlagos

pórusmérettel jellemezhető szerkezet figyelhető meg. Az alacsonyabb vaskoncentrációjú 100-as és 20-as Si/Fe arányú minták esetén ezen a nagyításon nem kivehető a pórusszerkezet, de a 100-as minta egyik szemcséjéről a disszertáció 16.C ábráján közölt TEM képen kivehető, hogy a pórusszerkezet többé-kevésbé az átmeneti fémeket nem tartalmazó MCM-41 szemcsékéhez hasonló.



2. Ábra Vastartalmú MCM-41 minták TEM képei (másolat [T5]-ből). A: Si/Fe arány: 12, B: Si/Fe arány: 20



3. Ábra Vastartalmú MCM-41 minta TEM képe (másolat [T5]-ből). Si/Fe arány: 100.

A 4.3.1. *Víz alatti váltóáramú ívkisüléssel növesztett szén nanocsövek vizsgálata* c. alfejezettel kapcsolatos bírálói kérdésekre a következőket válaszolom: buborékképződés folyamatosan észlelhető volt, de a fejlődő gáz összetételét mi nem vizsgáltuk. Egy, a miénkhez hasonló, de egyenáramú kísérletben Hsin és szerzőtársai⁴ CO és H₂ fejlődésről számoltak be.

A 60. oldal alján arról írok, hogy a szén nanohagyma és nanocső aggregátumok aránya a mintában a legkisebb, 45 A áramerősségnél kb. 80%, míg az áramerősség növelésével ez fokozatosan csökken, a 85 A-es mintában kb. 50%-ig. A 3. Tézispontban viszont azt fogalmazom meg, hogy az aggregátumokon belül a nanocsövek és nanohagymák térfogataránya a növesztési körülményektől független, kb. fele-fele arányú.

A másik fajta (HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH high purity carbon rod) elektródákkal végzett kísérletnél a 25V feszültség és a 40 A áramerősség ugyanaz volt, mint a második kísérletsorozatban, ahol az elektródák szögét változtattuk. Ez egyébként valóban eltért az első kísérletsorozatban alkalmazott 40 V feszültség, 45 és 85 A közti áramerősség paraméterektől. Az áttérést a kisebb teljesítményre az indokolta, hogy az első kísérletsorozat tapasztalatai alapján a CNT-k (és szén nanohagymák) aránya a keletkezett anyagban a legkisebb teljesítményeknél volt a legnagyobb. Az áttérést a kisebb teljesítményre az tette

⁴ Hsin YL, Hwang KC, Chen FR, Kai JJ: Adv. Mater. **13**. 830 (2001)

lehetővé, hogy az első kísérletsorozat után javítottunk a léptetőmotorokat vezérlő szoftveren, megváltoztattuk az algoritmust: mértük az áramot és ennek alapján szabályoztuk az elektródák távolságát. Így kisebb teljesítmény mellett is stabilan tudtuk tartani az ívkisülést. Az első változatnál állandó sebességgel mozgattuk az elektródákat, ezt a sebességet optimalizáltuk az adott áramerősségre, de a kisebb teljesítmények esetén nem sikerült stabilizálni a rendszert, egy-két perc után megszűnt az ívkisülés, emberi beavatkozást igényelt.

A nagyfrekvenciás váltóárammal kapcsolatban nehéz megalapozott elképzelést megfogalmazni arra vonatkozóan, hogy miért tapasztalható a CNT-k átlagos hosszának növekedése. Ugyanis az ívkisüléssel CNT növekedés mechanizmusát még mindig nem értjük világosan, amint ezt Arora és Sharma is írják 2014-es összefoglaló cikkükben⁵. Különösen igaz ez a váltóáramú ívkisülésre. A nanocsövek növekedés közbeni bezáródása és ezzel a szén nanocső növekedésének vége valószínűleg a plazma instabilitásának következménye, a hosszabb CNT-k tehát stabilabb, kevésbé fluktuáló plazmára utalnak. Esetleg feltételezhető, hogy a viszonylag nagy frekvenciával történő polaritás-váltások miatt a töltéshordozók nem tudnak olyan arányban kiürülni a forró zónából, mint amikor hosszabb ideig egy irányban haladhatnak, ezáltal kisebbek lehetnek az áram-fluktuációk.

Etanolban végzett ívkisüléssel kísérletek esetén az amorf szén arányának növekedését okozhatja egyrészt az, hogy az etanol egy része elbomlik a kialakuló magas hőmérsékleten és széntartalmának egy része amorf szénné alakul. Másrészt az eltérő hő- és elektromos vezetőképesség, plazmaösszetétel szintén eltolhatja olyan módon a reakcióegyensúlyt, ami miatt az elpárolgó szén nagyobb arányban alakul amorf szénné. Más szerves oldószereket mi nem próbáltunk, de van tudomásom nikkell elektródákkal toluolban végzett egyenáramú ívkisüléssel CNT növesztésről – grafit elektródákkal csak szén nanoszemcsék keletkeztek⁶. Ferrocén adagolása után a nanocsövek aránya és minősége a tiszta etanolban végzett kísérlethez képest javult, a vízben végzett növesztésekhez képest nem volt jelentős a javulás. Az etanolban végzett kísérletek célja, ide értve a ferrocénes próbálkozást is, elsősorban az volt, hogy megpróbáljuk a CNT növesztést szelektívebbé tenni, illetve reméltük, hogy esetleg egyfalú CNT-ket is találunk. Ezek egyike sem sikerült, így nem folytattuk ezeket a vizsgálatokat.

A 4.3.2 Hordozós katalizátoros kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD) növesztett egyfalú szén nanocsövek vizsgálata c. alfejezettel kapcsolatban a Bíráló felhívta a

⁵ Arora N, Sharma NN: Diam. Relat. Mater **50**, 135-150 (2014)

⁶ Okada T, Kaneko T, Hatakeyama R: Thin Solid Films, **515**, 4262–4265 (2007)

figyelmemet egy, a keletkezett minták mennyiségi adataival kapcsolatos ellentmondásra. Itt nem a kellő gondossággal használtam fel az egyik szerzőtársam által végzett tömegmérések eredményeit és emiatt hibás adat vagy adatok kerültek a disszertációmba. A 4. tézispontom részben ezen adatokra épül, ezért ezt a tézispontot **visszavonom**.

A *Porlasztásos pirolízis módszerrel növesztett szén nanocsövek vizsgálata* című 4.3.3 alfejezettel kapcsolatban a tisztításra használt salétromsav koncentrációját illetően elfogadom a Bíráló megjegyzését azzal, hogy a mintapreparáció tervezése nem az én feladatomból volt, nem tudok érvelni a 40%-os salétromsav alkalmazása mellett. A kísérleti tapasztalatunk az volt, hogy az alkalmazott tisztítás nagyrészt eltávolítja a mintákból a szabálytalan alakú, rosszul grafitizált szén objektumokat, illetve a fémszemcséket.

975°C-on és afeletti hőmérsékleteken feltehetően azért csak kevés és szabálytalan CNT növekedését tapasztaltuk, mert ezeken a magas hőmérsékleteken nem teljesülnek a CNT növekedéshez szükséges körülmények: a benzol nem katalitikusan, a fémszemcsék felületén bomlik, hanem elkezd termikusan disszociálni és amorf szén formájában kondenzálódni. Feltehetően a ferrocén bomlásából származó vas kondenzációjának, illetve szemcsenövekedésének körülményei is módosulnak, emellett pedig az egyenes CNT növekedés feltételei sem teljesülnek, ennek lehetnek egyrészt termodinamikai, másrészt kinetikai okai.

Az oldat betáplálás elnevezéssel kapcsolatos pontosítást köszönettel elfogadom.

Ebben a rendszerben a kvarccső belső fala a hordozó, a CNT-k azon növekednek. A 72. oldal tetején leírt állítás, hogy a vas klaszterek „... csökkenő valószínűséggel érik el a hordozó felületét” úgy értendő, hogy a kvarccső falán vas szemcsék kondenzálódnak, ezekből CNT-k nőnek, az idő előrehaladtával ez a réteg egyre sűrűsödik és vastagodik. Így a folyamatosan érkező vas klaszterek egyre kisebb valószínűséggel érkeznek a kvarccső falán üres részre, helyette egyre inkább a korábban képződött CNT-k falára.

A szén többnyire körülbelül a kemence közepétől kezdődően a hossz 80 - 90%-áig rakódott le, de ez némileg függött a paramétereiktől. A hőmérsékletprofil aktív oldat betáplálása nélkül, tiszta Ar áram esetén ellenőriztük különböző hőmérsékleteken. A hőmérsékletprofil egy emelkedő részből, egy platóból és egy csökkenő részből áll. A plató, ahol a hőmérséklet kb. 15°C-on belül állandó volt, a kályha 40 – 50%-ánál kezdődött és 70-80%-áig tartott, alacsonyabb hőmérséklet esetén volt keskenyebb. A hőmérsékletet a reakció közben a kvarccsőben nem, hanem azon kívül a kályhában, a cső külső falánál mértük. Az argon áram nem változott a reakció közben, végig a két koncentrikus üvegcsőből álló

porlasztó külső csövén haladt át. A kemence felfűtése alatt az oldatot egy csap zárta el, a reakcióhőmérsékletet elérve ezt a csapot megnyitottuk és az oldat a porlasztó belső csövén keresztül jutott a reakciótérbe.

A másodlagos és a primer lerakódásban keletkező CNT-k átmérője valószínűleg a miatt tér el, mert eltér a hordozó, amelyiken a katalizátorszemcsék létrejönnek, első esetben a kvarccső fala, második esetben a primer CNT-k. A hordozó szerepe a „klasszikus”, hordozós katalizátoros CCVD eljárások esetén is lényeges, eltérő hordozók eltérő tulajdonságú CNT-ket eredményezhetnek ugyanolyan körülmények esetén is. Emellett, a kvarccső falának és a CNT-knek a hőmérséklete, valamint a gázáramlási viszonyok is eltérhetnek valamennyire. A másodlagos CNT-k más hordozón, más méretű katalizátorszemcsékből növekednek. Elképzelhető, hogy az adott hőmérséklet és koncentrációk mellett a kialakuló vasszemcsék méreténél nem optimális a növekedés, a CNT-k fluktuációkkal növekednek, például a szemcsékben, azok felületén vagy a felületi olvadt rétegben (attól függően, hogy melyik CNT növekedési modell igaz) a szén diffúziója nem egyenletes, illetve inhomogén, emiatt görbébb, rövidebb, sok szerkezeti hibát tartalmazó CNT-k jönnek létre.

A 26. ábrán látható statisztika kb. 50 – 50 nanocső figyelembe vételével készült.

A 0,07 mg/mL ferrocén/benzol oldatkoncentráció esetén a bimodális jelleg véleményem szerint világosan megfigyelhető, de emellett a másodlagos növekedést támasztja alá a jellegzetes, kis átmérőjű, erősen görbült, szabálytalan csövek TEM-mel megfigyelt jelenléte a mintában. Nyilván egy átmérőeloszlás-hisztogram nem mutat semmit a morfológiai különbségekről. A kisebb átmérőjű CNT-k jelenléte, aránya a TEM képeken megtévesztő lehet, mivel a kevés nagy átmérőjű nanocső esetleg szinte betölti a képet, a kis átmérőjűek pedig, hiába van belőlük sok, csak a kép kis részét foglalják el. Ebből a szempontból a disszertáció 24.b ábrája nem mérvadó (bár ezen is több pl. a 40 nm-nél kisebb, mint az annál nagyobb átmérőjű CNT), mivel ez egy elég nagy nagyítású kép, kevés CNT-vel. Viszont a mellette lévő 24.a ábrán szereplő SEM képen jól látható, hogy egy-egy nagyobb átmérőjű CNT-hez több kis átmérőjű CNT is tapad.

A 27. ábrával kapcsolatban, vagyis hogy a növesztett MWCNT-k átmérője annál kisebb, minél nagyobb az oldathozam, helyesbítenem kell a disszertációban felvetett magyarázatot: a porlasztáskor nagyobb oldatsebesség esetén éppen az aeroszol cseppméretének a növekedése várható a Nukiyama-Tanasawa egyenlet⁷ alapján, ez nem

⁷ Nukiyama, S., Tanasawa, Y., Trans. Soc. Mech. Eng. (Japan), Report 4, 5 & 6, 1938 - 1940. Translated by E. Hope), Defense Research Board, 1950.

magyarázza tehát az észlelt jelenséget. Ehelyett valószínűleg az a magyarázat, hogy a magasabb szénkoncentráció miatt a vasszemcsék még kisebb méretűek, amikor elkezd belőlük CNT nőni. Ez akkor várható, ha a magasabb vaskoncentráció nem elsősorban a vasszemcsék méretének gyorsabb növekedését, hanem több vasszemcse nukleálódását okozza. Elképzelhető, hogy a vasszemcsék nukleációjához a kvarccső felületén a benzol és ferrocén pirolíziséből származó amorf szén kondenzátumok szolgálnak nukleációs centrumként. A magasabb szénkoncentráció több nukleációs centrumhoz vezet, így ez okozhatja, hogy több, de kisebb katalizátorszemcse jön létre.

A nikkelocén és a kobaltocén kisebb oldhatóságát benzolban kísérletileg tapasztaltuk, okainak keresésére, nem lévén a szakterületem, nem szívesen vállalkoznék.

A 29. ábra aláírásában tévesen tüntettem fel az n-oktánhoz tartozó koncentrációt, a 3. táblázat adata a helyes.

A 75. oldalon kezdődő leírást nem az eltéréseknek a reaktánsok kémiai jellegén alapuló magyarázatának szántam, hanem csak a kísérleti megfigyelések összefoglalása, egyedül az eltérő ferrocén-koncentrációt emeltem ki, mint az eltérések lehetséges okát ott, ahol ez fennállt.

A porlasztásos pirolízissel foglalkozó fejezet kvantitatív következtetései általában összehasonlításokra szorítkoznak: az egyik mintában nagyobb a szabályos CNT-k aránya vagy kisebb a CNT-k átlagos átmérője, mint a másokban. Ezek a kijelentések általában TEM megfigyeléseken alapulnak, az összes ezeket alátámasztó TEM képet viszont nem látszott indokoltnak betenni a disszertációmba, mert az nagyon sok lett volna. Azokra szorítkoztam, amelyek a publikációkban megjelentek.

Rugó szerkezetű szén mikroszálakat nem figyeltünk meg a tiofén és piridin jelenlétében készült mintáinkban. Motojima és társai jelentősen eltérő szintéziskörülményeket alkalmaztak: többféle hordozón mikronos szemcseméretű Ni por vagy lemez katalizátort előre elkészítve, acetilén volt a szénforrás, argon és hidrogén keveréke a vivőgáz. Esetükben a reakcióhőmérséklet is 800°C alatti volt. Ezen, a miénktől jelentősen eltérő körülmények közt kis mennyiségű kéntartalmú gőz vagy gáz hozzáadásával keletkeztek a szóban forgó rugó alakú mikroszálak.

A 32.a ábrán látható szén nanokúpokat nagyfelbontású TEM-mel nem tanulmányoztuk, jelen vizsgálatok idején igazi nagyfelbontású mikroszkóp nem volt hozzáférhető Magyarországon. Az MTA MFA Philips CM20 mikroszkópja felbontását tekintve alkalmas a grafitos szerkezetek nagyfelbontású vizsgálatára, de a kevésbé stabil szén nanoszerkezetek nehezen vizsgálhatók vele, mert lassan stabilizálódik a minta pozíciója és a

beállítás közben a vizsgált objektum az elektronsugár hatására degradálódik. Így külföldi együttműködések mellékszálaként, esetlegesen tudtunk bizonyos mintákon nagyfelbontású TEM vizsgálatokat végezni. A 32.b ábrán közölt modell saját eredmény, a Jaszcak-féle cikkben csak az adat szerepel egy ábrán, hogy hasonló nyílásszögű szén nanokúp-modell 4 ötszög beépülésével lehetséges.

A piridin+benzolos kísérletek leírásában lemaradt egy nulla: 70 mg/ml koncentráció a helyes. A reakcióidőt mindig az oldatbetáplálás sebessége határozta meg, általában 50 ml oldószert porlasztottunk a kemencébe a benne oldott metallocénnel és a kísérlet addig tartott, amíg az oldat el nem fogyott. Teljes anyagmérleget nem készítettünk, mivel nem vizsgáltuk, hogy a keletkezett anyag tömegéből mennyi a vas, kobalt vagy nikkel, illetve mennyi a kén vagy nitrogén. A szénbevitelt tudjuk, ez pl. 50 ml benzol és 3,5 g ferrocén esetén $40,41\text{ g} + 2,26\text{ g} = 42,67\text{ g}$, a vasbevitel 1,05 g. A keletkezett minta tömege ekkor 1,35 g volt. Néhány megismételt kísérlet tapasztalatai alapján a keletkezett minta tömege kb. 20%-os szóráson belül pontos.

Az elágazások létrejöttének magyarázataként olyan mechanizmust lehet sejteni, amely szerint a katalizátorszemcse olvadt vagy részben olvadt állapotban van, folyamatosan változik az alakja, időről időre egy része kapillárishatás miatt behatol a kialakult cső belsejébe, közben folyamatosan növekszik. Az alak- és méretfluktuációk közepette néha kettéválik és ilyenkor két nanocső-ág nő tovább. A heteroatomok jelenléte nitrogén és kén esetén is a hibásabb, a szabályos CNT-ktől különböző szerkezetek növekedésének kedvez, mindkét esetben gyakoriak az ún. kúptorony szerkezetek. Kén jelenléte, legalábbis az általunk vizsgált körülmények esetén, kedvez a nanocsövek elágazásának, nitrogén jelenlétében ezek jóval ritkábban és csak speciális összetételnél jelentkeztek. A heteroatomok jelenléte például módosíthatja a vasszemcsék olvadáspontját, hővezető-képességét, katalitikus aktivitását, a szén diffúziós állandóját a szemcsében, illetve befolyásolhatja a lógó szénkötések passzíválódását. Eltérő kémiai tulajdonságaik miatt nem meglepő, hogy sok szempontból eltérő szerkezetek létrejöttét okozzák, inkább az figyelemreméltó, hogy sok hasonlóság van a létrejövő szerkezetek közt.

A háromféle típusú nanocső létrejöttére az 50%-os és afeletti piridinkoncentrációjú mintákban a legkézenfekvőbb magyarázat a kemence különböző részein némileg eltérő hőmérséklet és gázösszetétel. Nem zárható ki azonban, hogy a nitrogénkoncentráció lokális fluktuációi is okozhatják, hogy az egyik szemcse kisebbre vagy nagyobbra nő, több vagy kevesebb szenet old be, előbb vagy később válik túltelítetté, stb. Vannak CNT-k, amelyek növekedés közben váltanak át egyik szerkezeti formáról a másikra, emiatt nem valószínű,

hogy az eltérő szerkezetek csak elkülönülten jönnek létre. Az eltérő, bambuszos és üres belsejű nanocsövek létrejöttének egyik lehetséges oka, hogy a kváziperiodikus bambuszos bezáródások létrejöttékor az olvadt fémszemcse alakja periodikusan fluktuál, az üres nanocső esetén pedig nem. Mindenesetre a képződési mechanizmus megértése még várat magára.

A 33.e ábrán (tisztítatlan piridines minta) látható szemcsék részben amorf és grafitos szénrel konglomerátumban, részben a CNT-k falára tapadva találhatók. Hasonló szemcsék más tisztítatlan mintákban is előfordultak. EDS vizsgálatok alapján a szemcsék egyértelműen vasban gazdagok. Az nem dönthető el egyértelműen, hogy az anyaguk tiszta vas vagy vas/szén ötvözet, mivel a mintákban mindenütt jelen van a szén is, nemcsak a minta anyagában, de a mintatartó szén hártájaként is. A szemcsék a konglomerátumokban is egyértelműen megkülönböztethetők a tiszta, vagy dominánsan szén anyagtól, mivel magasabb rendszámuk miatt sötétebbnek látszanak. Nem lenne kizárható, hogy valamennyi szennyeződés bekerül a mintába, de ezek a szemcsék a minta nagy részén megfigyelhetők voltak, túl sok van belőlük ahhoz, hogy véletlen szennyezők legyenek. Mindezek alapján ezek a szemcsék nagy valószínűséggel a reakció során a ferrocénből képződtek.

A „csőhéj” kifejezéssel kapcsolatos kritikát elfogadom, bár a „hengerpalást” kifejezést sem tartom tökéletesnek pont a geometriai jellege miatt: a szén nanocsövek falai véges vastagságúak, nem absztrakt matematikai kétdimenziós felületek.

A heteroatomok beépülésével kapcsolatban, egyrészt az EDS kimutatta a kén, illetve nitrogén jelenlétét a megfelelő mintákban. Ennek alapján viszont nem állítható, hogy a heteroatomok a szén nanocsövekbe beépülve vannak jelen, mert nem volt elég jó a mérések felbontása. Később, a témával foglalkozó cikkek megjelenése után viszont módomban volt egy-egy tiofénből és piridinből növesztett CNT-n a stuttgarti Max Planck Fémkutató Intézet STEM berendezésén EELS vizsgálatot végezni. A vizsgálat a tiofénes CNT esetén egyértelműen igazolta a kén, a piridines CNT esetén valószínűsítette a nitrogén jelenlétét a CNT-ben. Sajnos ahhoz túl kicsi volt a koncentrációjuk, hogy egyértelműen meg lehessen állapítani, hogy hol helyezkednek el a heteroatomok. A kén esetén volt nagyobb esély az elhelyezkedés feltérképezésére, de az EELS kép nem mutatott lokális kén feldúsulást sehol, az egész nanocső volt nagyjából egyenletesen kicsit fényesebb. Ennek alapján a kénatomok valószínűleg a CNT falában helyezkednek el véletlenszerűen.

A Szén nanocsövek kémiai érzékelési tulajdonságainak vizsgálata című fejezet első részében ismertetett kísérleteket egy alkalmazott, szelektív kémiai érzékelés megvalósítását célzó kutatási projekt keretében végeztük. Ennek során elsődleges célunk az volt, hogy minél

több különböző CNT-t bevonjunk a vizsgálatba és ezek kémiai érzékelési tulajdonságait minél egyszerűbb módszerrel összehasonlítsuk. Ehhez felhasználtunk számos, korábbi vizsgálatok kapcsán hozzánk került CNT mintát. A minták túlnyomó részének jellemzése korábbi publikációkban ismertetésre került. Ezek a minták esetenként több évet is álltak a polcon, nyilván nem lehettünk biztosak benne, hogy a korábban elvégzett jellemzés még érvényes, de a projekt véges időtartama nem tette lehetővé a jellemzés megismétlését. Emellett a minták mennyisége is korlátozott volt sok esetben. Mindezek miatt az eredményekből kvantitatív következtetéseket levonni nem lett volna korrekt.

A „szobalevegő” alkalmazása szándékos volt, a vizsgálat alkalmazást célzó jellege miatt az így elért tapasztalatok hasznosabbak lehettek. Ugyanezen okból a 90-91. oldalon bemutatott szenzoros méréseket megelőzően nem előkezeltük a mintákat a deszorpció érdekében. Így természetesen a szobalevegő páratartalma végig jelen volt és nem is meglepő, hogy kevés szenzor adott számottevő jelet a vízgőzre. Az inkább érdekes, hogy néhány szenzor mégis viszonylag jelentősen reagált. Összességében a gyakorlati alkalmazás szempontjából sikernek tekinthetjük, hogy a szenzoraink a szobalevegőhöz képest is működtek, nemcsak „steril” körülmények közt.

Az inert atmoszférában végzett hőkezelés egy jól ismert módja a CNT-k, grafit és más szén anyagok defunkcionalizálásának. A számos ezzel foglalkozó publikáció közül egy friss munkát idéznék: Chernyak és szerzőtársai CCVD módszerrel növesztett MWCNT-ket salétromsavas oxidációnak vetettek alá, majd argon atmoszférában hőkezelték és a hőkezelési paraméterek függvényében vizsgálták a felületi funkciós csoportok dekompozícióját⁸. XPS eredmények alapján a minta oxigéntartalma 8,6 at%-ról 1,3 at%-ra, nitrogéntartalma 0,5 at%-ról 0,0 at%-ra csökkent 840°C-on végzett hőkezelés hatására. Nyilván esetünkben is az 1000°C-on N₂ atmoszférában végzett hőkezelés következtében a vizsgált MWCNT minta felületi funkciós csoportjai nagyrészt lebomlottak és ennek következményeként csökkent jelentősen az érzékenysége pl. etanol érzékelésében.

A disszertációm 92. oldalán szereplő, a Bíráló által idézett félmondatot: („...nehéz lenne az alkalmazott kémiai kezelések és az érzékelt gőzök kémiai jellege között összefüggést találni.”) annyiban pontosítanám, hogy célzott kísérletekkel, a szóban forgó vizsgálatok folytatásaként, melynek természetesen része kellene legyen a minták pontosabb karakterizálása, lehetne összefüggést találni a CNT-k felületi kémiai tulajdonságai és az érzékelt gőzök kémiai jellege között. Ilyen vizsgálatokból viszont nem kevés található az

⁸ Chernyak SA, Ivanov AS, Strokova NE, Maslakov KI, Savilov SV, Lunin VV: Mechanism of Thermal Defunctionalization of Oxidized Carbon Nanotubes, J. Phys. Chem. C. 120. 17465-17474 (2016)

irodalomban, így végül is más irányba léptünk tovább, és az érzékelési mechanizmus tisztázására tettünk kísérletet az egyedi és hálózatot alkotó CNT-k érzékelésének összehasonlításával. Értő szem számára nyilván a meglévő kísérleti adatokból is további összefüggések olvashatók ki, de ezek igazolása további, alaposabb vizsgálatokat igényelt volna.

A levegőn történt őrléssel kapcsolatban pontatlanul fogalmaztam, természetesen a levegő oxigénje is reaktív a CNT-k őrlése folyamán.

A 6.1. tézispontban megfogalmazott állítást, hogy a CNT szenzorok érzékenysége a felületi szerkezeti hibák sűrűségével korrelációban van, nem a jelenséget leíró leegyszerűsített modellnek szántam, ez egy, a kísérleti eredményekből kiolvasható megfigyelés, amelyet a jelenség modelljének meg kell tudnia magyarázni. További, a jelenség kémiáját mélyebben érintő megállapításokat a fentebb leírtak alapján nem akartam megfogalmazni. A jelenséget magyarázó hipotézist, vagyis, hogy a CNT–CNT kereszteződésekhez adszorbeálódó kis folyadék-kondenzátumok okozzák az ellenállás-változást, a 102. – 103. oldalon ismertetem. Természetesen a jelenség kulcsa kémiai szempontból, hogy az adott folyadék mennyire nedvesíti a CNT felületet, pontosabban az egyes kereszteződés környékét – ebből következik az egyes CNT minták eltérő érzékenysége. Tézispontként viszont ezt nem tudtam megfogalmazni, mivel a kapilláris kondenzáció megjelenése a mintákban az érzékelés során nincs bizonyítva.

Az Ar^+ ionokkal végzett besugárzásos kísérletek esetén a motiváció az volt, hogy egy, a korábbi kémiai, mechanokémiai módszerektől eltérő módon keltsünk hibákat a CNT-kben. Azt vártuk, hogy a C – C kötések egy részének felszakítása révén újabb felületi hibák képződnek és ezek javítják a szenzorok érzékenységét. Lehetett rá számítani, hogy további hatások is felléphetnek, de nem tudhattuk előre, hogy a többféle hatás eredőjeként milyen irányban változik az érzékenység. Ezek a további hatások egyrészt azok, amelyeket a Bíráló is említ, vagyis a meglévő szerkezeti hibák „behegedése” és a funkciós csoportok eliminálódása, de várható, hogy az MWCNT-k különböző rétegei, illetve az SWCNT kötegeken belül az egyes nanocsövek közt kötések alakulnak ki és emiatt az áram nagyobb része fog a belső rétegekben folyni, ahol nem befolyásolják a felületre adszorbeálódó molekulák. Egy másik hatás, amelyik a vezetőképességet javítja, de az érzékenységet csökkentheti, mikor a CNT-CNT kereszteződéseknél kötés jön létre a két CNT között. Az, hogy a minták vezetőképessége három esetben javult, négy esetben romlott, az érzékenység legtöbb esetben csökkent, de néhány esetben nőtt, összességében azt mutatja, hogy többféle hatás is fellép, mintánként eltérő arányban.

A butil-acetátra ugyanúgy igaz, hogy legalább annyira rontotta az érzékelését az ionbesugárzás, mint a toluolét és a xilolét.

A 37.d ábrán a besugárzott és besugárzatlan G12 minta (ívkisüléssel előállított és tisztított egyfalú CNT kötegek) relatív ellenállásváltozásának időbeli lefutását látjuk vízgőz hatására. A vízgőz hatására mért görbék az eredeti, besugározatlan minták esetén is eltérnek a szerves oldószerek esetén mért görbékétől, míg azoknál a görbe elején látunk maximumot, majd csökken a jel, a víznél gyors emelkedés után a görbe fokozatosan telítésbe hajlik és a maximumát akkor éri el, amikor a gőz beáramlását leállítjuk. Ebből a szempontból a besugárzott szenzor görbéje is hasonló, ami eltér, az a felfutási szakasz lineáris jellegű alakja. A besugározatlan esetet a disszertációm 92. oldalán úgy értelmeztem, hogy a görbe nem a gőzkoncentráció változását követi, hanem már viszonylag kis koncentráció hatására is telítés felé tart. Feltehetően azok a folyamatok, amelyek a molekulák adszorpciójának vagy kondenzációjának következtében a vezetőképességet befolyásolják, viszonylag lassan zajlanak le, és az adott koncentráció-tartományban a koncentráció növekedése nem gyorsítja ezeket lényegesen. A besugárzott esetben feltehető, hogy ezek a folyamatok még lassabbak, illetve több, eltérő dinamikájú ilyen folyamat is fellép, például a besugárzás által generált, a korábbiaktól eltérő jellegű hibahelyekhez kapcsolódva.

A „szórócentrum” fogalmat itt a CNT-k elektromos vezetésével kapcsolatban szilárdtestfizikai értelemben használom: a periodikus potenciáltérben mozgó elektronok szóródnak a periodicitást sértő hibákon, ezzel csökken a töltéshordozók mozgékonyága és így nő az ellenállás.

A 96. oldalon ismertetett elvi interpretáció pont az a mechanizmus, amelyről a következő, 4.4.2. alfejezetben megmutatom, hogy CNT hálózatok kémiai érzékelését nem elsősorban ez, hanem főként valamilyen, a kereszteződéseknel fellépő más mechanizmus okozza. Ettől függetlenül nyilván igaz, hogy a hibák, funkciós csoportok száma és jellege, illetve az érzékelt molekulák ezekhez való affinitása határozza meg az érzékenységet, csak kérdés, hogy a teljes CNT hálózat vezetőképessége milyen mechanizmus révén változik. Fizikusként én ezt láttam izgalmasabb problémának.

Kétségtelenül érdekes lett volna még további CNT mintákra is kiterjeszteni az egyedi és réteget alkotó CNT szenzorok összehasonlítását, de az egyedi szenzorok elkészítése meglehetősen munkaigényes volt, sok minta tönkrement készítés és tesztelés közben, így többször újra kellett kezdeni a preparációt. Emiatt első nekifutásra többféle minta vizsgálatára nem tudtunk sort keríteni.

Az egyedi CNT-k kontaktálásánál a standard elektronsugaras litográfiai eljárást alkalmaztuk, ennek során a PMMA érintkezik az előállítás során a CNT-vel. Mi külön nem vizsgáltuk, de az irodalomból tudható, hogy a PMMA nem távolítható el tökéletesen oldószerekkel. A PMMA teljes eltávolítására használnak még oxigénplazmás kezelést, illetve Joule-hővel történő hőkezelést, ezek közül esetünkben csak az utóbbit alkalmaztuk óvatosan, az oxigénplazmás kezelés valószínűleg jelentősen megváltoztatta volna a CNT felületeket.

Tesztelésre elsődlegesen a korábbi kísérletsorozatban alkalmazott gőzöket választottunk, az öt vegyületből négy ilyen. Nem látszott célszerűnek az összes korábbi gőzt végigpróbálni, mert a minták nem bírták a túl sok kísérletet, így szelektálnunk kellett. Az ecetsav eredetileg szerepelt az első kísérletsorozat adszorptívumai közt, de a mérések lezárása után vettük csak észre, hogy sérült volt a hozzátartozó adatfile. Emiatt akkor kihagytuk a publikációból, de a második vizsgálatban célszerűnek láttuk szerepeltetni, mert elég nagy jelet adott.

Előfordulnak olyan gyakorlati problémák, amikor a kémiai környezet egyszeri változását akarjuk érzékelni, de általában a szenzorokra mégis reverzibilis eszközként gondolunk. Ezért, ha az érzékelési mechanizmust keressük, elsősorban a fiziszorpcióval kell számolnunk. A kemiszorpció egyébként nyilván nem zárható ki az adott rendszerekben. Megfigyeltük, hogy amikor először érintkezik a szenzor az adott gőzzel, akkor általában nagyobb az ellenállás-növekedés, mint a következő mérési ciklusokban, tehát van egy (néhány órás skálán) irreverzibilis része az ellenállás-változásnak – ez lehet kemiszorpció miatt is. Ezután, ha csak nem távolítjuk el pl. hőkezeléssel vagy más módon a kemiszorbeálódott molekulákat, azok kötött állapotban maradnak a következő mérési ciklusok során és közvetlenül nem járulnak hozzá a jelváltozáshoz. Közvetve viszont esetleg igen, ha funkciós csoportként a felület kémiai jellegét befolyásolják és így megváltoztatják a szenzor érzékenységet egy adott vegyületre.

A Fröccsöntött szén nanocső/polikarbonát kompozitok vezetési tulajdonságainak értelmezése mikroszkópos vizsgálatok alapján című fejezettel kapcsolatos bírálói kérdésekre a következőket válaszolom: A 104. oldalon a szeparáció végletes formájaként említem azt a helyzetet, amikor a CNT-k már annyira szeparálódnak, hogy egyre kisebb arányban vannak kontaktusban, vagyis egyre nagyobb arányban vannak olyan CNT-k, amelyek másik CNT-vel egyáltalán nem érintkeznek. Ez a vezetőképességet nyilván rontja, egyre hézagosabb a vezető hálózat, kevesebb a párhuzamos vezető csatorna és így nő az ellenállás. A gyakorlatban ilyen végletes helyzet általában nem fordul elő, a tényleges technikai nehézséget inkább az

ellenkező végtel jelent, vagyis, hogy a CNT-k sűrű agglomerátumokban összetapadva helyezkednek el és nem a mátrixban jól elkeveredve. Ekkor nyilván rosszabb a vezetőképesség, mint ha hatékonyabban diszpergáljuk őket.

A gyártó Nanocyl honlapján megtalálható a minták elkészítéséhez alkalmazott mesterkeverék alapjául szolgáló szén nanocsövek jellemzése: <http://www.nanocyl.com/wp-content/uploads/2016/07/DM-TI-02-TDS-NC7000-V08.pdf>

Ennek alapján ez egy jellegzetes CCVD módszerrel előállított nanocső, kb. 9,5 nm átlagos átmérővel, a megadott számszerű adatok a fenti honlapon látható TEM képpel összhangban vannak. A disszertációban közölt TEM képek nem a CNT-k átmérőjét, illetve morfológiáját voltak hivatva reprezentálni, hanem a CNT klaszterek morfológiáját az egyes mintákban, a képek nagyítása ennek megfelelően lett megválasztva.

A mesterkeverék 15 tömeg%-os koncentrációjú volt, ezt hígítottuk 3%-osra.

A vizsgált mintasorozat egy többrésztvevős FP7 Marie Curie projekt keretében egy ipari partnernél készült, a projekt időtartamának vége felé. Sajnos a szóban forgó eredményeink már azután születtek, hogy a projekt véget ért. Az ipari partner nem volt partner a további kísérletek elvégzésében.

SEM felvétel nem készült több, csak az F2 és F6 mintákról.

A TEM képek interpretációjánál a „fürt” szót olyan alakzatokra használtam, amelyeknek elkülönülő, különböző sűrűségű részei vannak, de ezek összefüggenek, egy klasztert alkotnak. A klaszter kifejezést a szó szokásos jelentésének megfelelően ennél általánosabban használtam egymáshoz közeli, hálózatot alkotó CNT-k halmazára. Így egy „fürt” elkülönülő részeit hívhatnánk külön is klasztereknek, de az egész fürt is egy klaszter abban az értelemben, hogy a részei összefüggnek.

Az alapanyag TEM képéről a 109. oldal legalján írok: „A mesterkeverék hígításával előállított kiinduló anyag TEM képen nagy, viszonylag sűrű klasztereket és elég nagy, több mikrométeres átmérőjű üres tartományokat látunk.”

A CT-AFM képeken látható foltok arányában mutatkozó nagy eltérés oka elsősorban az lehet, hogy a CNT-k egy része, a különböző mintákban eltérő arányban, el van szigetelve a vezető hálózattól. A CT-AFM képalkotásában csak a mintatartóval a CNT hálózaton keresztül elektromos kontaktusban levő CNT-k vesznek részt.

A foltok méreteloszlásáról nem készült statisztika, de egy következő hasonló vizsgálatnak a foltméret-statisztika is hasznos eszköze lehet.

A CT-AFM képek és a korábbi TEM és SEM felvételek 111. – 113. oldalon leírt összehasonlításán felül az elvégzett vizsgálatok alapján nem lehet többet elmondani a

különböző módszerekkel készült képek korrelációjáról, mivel a felvételek nem ugyanazokról a területekről készültek. Ennek fő oka, hogy az AFM-mel általában nehéz „célozni”: a mérőtű lehelyezésekor egy optikai mikroszkóp segítségével látjuk a vizsgálandó felületet. Sajnos a szóban forgó minták optikai mikroszkóppal nézve elég homogénnek látszottak. Ahhoz, hogy egy konkrét helyet megtaláljunk a felületen, szükség van jellegzetes alakzatokra, amelyek jól látszanak mindkét módszerrel. Ha ilyenek nincsenek eleve a mintán, akkor valamilyen eljárással markereket kell ráhelyezni. Így ez egy komolyabb előkészületeket igénylő, munkaigényes feladat. Egy másik probléma, hogy egy TEM vizsgálatokra alkalmas, rostélyra helyezett vékony (50 – 80 nm vastag) metszet közvetlenül nem alkalmas CT-AFM vizsgálatra. Kérdéses például a TEM metszetet tartó szénhártya mechanikai stabilitása és vezetőképessége, de megjegyzendő, hogy ilyen vizsgálattal nem próbálkoztunk. Ha esetleg mégis megoldható lenne egy ilyen mérés, akkor sem ugyanazt mérjük az 50 – 80 nm-es vékony metszeten, mint egy tömbi minta felületén. Ugyanis amikor a tömbről levágjuk a szeletet, majd ráhelyezzük egy vezető hártára, elvágjuk a meglévő kontaktusokat, majd újakat hozunk létre és ezzel kontaktálunk olyan CNT-ket, amelyek eredetileg el voltak szigetelve. A fordított sorrend, tehát CT-AFM-mel megmért felületről egy metszéssel levágni egy TEM vizsgálatához megfelelő szeletet, elég valószínűtlen. Ehhez ugyanis nem tudjuk elég pontosan szabályozni a mintafelület szögét a kés vágási síkjához képest. Összességében tehát a minták korrelatív TEM/CT-AFM vizsgálata még nem kevés módszerfejlesztést igényelne. A SEM és CT-AFM vizsgálat ugyanarról a helyről könnyebben megvalósíthatónak tűnik, de ehhez is vagy markerek elhelyezésére vagy szerencsére van szükség. A SEM-et viszont a TEM-nél kevésbé tapasztaltuk informatívnak, a polimermátrix domborzatának éleit, csúcsait hasonlóan fényesnek látjuk, mint a CNT-ket. Emellett nem egyértelmű, hogy az összes vagy csak a mintatartóval kontaktusban lévő CNT-k látszanak fényesnek, ez függ a leképezési beállításoktól. Mindenesetre egy következő hasonló vizsgálat során érdemes lesz korrelatív SEM/CT-AFM vizsgálatot végezni.

A „vezető rész arány (%)” és a „fajlagos ellenállás” értékek közti összefüggés a következő fizikai képen alapul: minden mintában ugyanolyan CNT-k találhatók és csak ezek vezetnek. Tegyük fel, hogy a mintában nincsenek lényeges, a vizsgált méretskálát meghaladó inhomogenitások és a CT-AFM-mel vizsgált terület jellemző a minta egészére a vezetési tulajdonságok szempontjából. Ekkor a minta vezetőképessége annál jobb, minél több CNT vesz részt párhuzamosan a vezetésben a minta adott mélységű rétegében. Az áram irányára merőlegesen elmetszve a mintát, a CT-AFM-mel észlelt vezető foltok összterülete első közelítésben annál nagyobb lesz, minél nagyobb a vezetésben adott mélységben részt vevő

CNT-k száma. Így azt várhatjuk, hogy minél nagyobb a vezető rész aránya a vizsgált összfelületen belül, annál kisebb lesz a minta ellenállása. Egy ennél pontosabb képhez természetesen számos további körülményt is figyelembe kell venni, így azt, hogy mennyire igazak a fentebbi feltételek, illetve számolni kéne az egyes pixelekből mért konkrét áramértékkel (már amennyire ezt pontosan meg tudjuk mérni).

A mesterkeverékből és az alapanyagból 2-3 mm-es átmérőjű granulátumok álltak rendelkezésünkre, ezeket többszöri próbálkozásra sem sikerült megfelelő formájúra vágni, hogy a többi mintához hasonlóan megmérhessük az ellenállásukat. Ezek fajlagos ellenállását így nem határoztuk meg.

Budapest, 2017. február 28.

Horváth Zsolt Endre